

2/19/3

003695559

WPI Acc No: 1983-55541K/ 198323

XRAM Acc No: C83-054083

XRPX Acc No: N83-099966

Alkyl-aromatic polyimide(s) prodn. - by polycondensation of tetracarboxylic acid dianhydride and silylated aliphatic diamine

Patent Assignee: ALEKSEEVA S G (ALEK-I)

Inventor: VINOGRADOV S V; VYGODSKII Y A S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 790725	B	19830209				198323 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2804848 A 19790727

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 790725	B	3		

Abstract (Basic): SU 790725 B

Alkylaromatic-polyimides with an increased mol mass and regulated micro-structure are synthesised by two-stage polycondensation of tetracarboxylic dianhydride with silylated aliphatic diamines (II) in an equimolar relation. These polymers when pressed or cast under pressure produce strong rpds. which retain their high electrical and mechanical properties under high temp. conditions. They are used in the electrical and radiotechnical industries. An example of (II) is N,N-bis-(trimethyl-silyl)- hexamethylene- diamine.

Homogenous and mixed alkylaromatic polyimides are prep'd. in two stages: first, at 0-25 deg. C tetracarboxylic- dianhydride is added to a soln. of silylated diamine and another diamine dissolved in dimethyl-formamide, dimethyl-acetamide; N-methyl-pyrrolidone; hexamethyl-phospho-triamide or another solvent. As the polyamido acid is formed in the soln. it is cyclised by the action, at 20-100 deg. C. of a mixt. of carboxylic acid anhydride or chloranhydride and bases e.g. amines, alkali metal formates or acetates or silazones or mixts. of tri:alkyl-halide-silanes of tertiary amines. Bul. 3/23.1.83. (3pp)

Title Terms: ALKYL; AROMATIC; POLYIMIDE; PRODUCE; POLYCONDENSATION; TETRA; CARBOXYLIC; ACID; DI; ANHYDRIDE; SILYLATED; ALIPHATIC; DI; AMINE

Derwent Class: A26; X12

International Patent Class (Additional): C08G-073/10

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-J01; A06-A00A

Manual Codes (EPI/S-X): X12-E02B

Plasdoc Codes (KS): 0004 0016 0020 0034 0038 0202 0204 0205 0224 0040 0043  
0046 0049 0052 0226 0230 1285 1479 1485 1487 1727 2043 2064 2152 2155  
2172 2318 2441 2459 2545 2548 2585 2600 2629 2669 2737

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 013 02& 038 04& 05- 06- 09& 09- 10& 10- 106 141 15& 151 16& 163 168  
17& 206 208 228 229 262 27- 273 293 316 331 344 346 355 357 431 44&  
456 476 504 506 541 551 567 575 583 589 623 627 684 687 689 725

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

(72) Авторы  
изобретения

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 790725

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 27.07.79. (21) 2804848/23-05

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 08G 73/10

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.01.83. Бюллетень № 3

(53) УДК 678.  
.675(088.8)

Дата опубликования описания 09.02.83

(71) Заявитель

С.Г.Алексеева, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, В.Д.Воробьев,  
Р.Д.Кацарава, Е.И.Кисунько, В.В.Коршак, И.Я.Слоним,  
П.М.Танунина и Я.Г.Урман

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Изобретение относится к области синтеза полимеров, а именно, к синтезу алкилароматических полимеров. Эти полимеры перерабатываются прессованием, литьем под давлением и другими способами и дают прочные изделия, сохраняющие высокие механические и электрические характеристики в условиях высоких температур. Полимеры находят применение в электро- и радиотехнической промышленности.

Известен способ получения алкилароматических полимеров [1] реакцией диангидридов 3,3', 4,4' - дифенилоксидетракарабновой, 3,3', 4,4' - дифенилсульфонтетракарбоновой, пиromеллитовой и других тетракарбоновых кислот и диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин и других, двухстадийной поликонденсацией через промежуточное образование полiamидокислоты с ее последующей термической или химической циклизацией. Недостатком этого способа является то, что полимеры, полученные таким образом, имеют низкую молекулярную массу, что обусловлено побочной реакцией солеобразования между аминами и карбоксильными группами полiamидокислот. Из-за низкой молекулярной мас-

2  
лучении полимеров этим способом из-за происходящих при высоких температурах обменных реакций между аминогруппами и имидными циклами затруднено регулирование микроструктуры сополимеров, т. е. практически исключается создание блоксополимеров.

Известен также способ получения алкилароматических полимеров [2] на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и алифатических диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин и других, двухстадийной поликонденсацией через промежуточное образование полiamидокислоты с ее последующей термической или химической циклизацией. Недостатком этого способа является то, что полимеры, полученные таким образом, имеют низкую молекулярную массу, что обусловлено побочной реакцией солеобразования между аминами и карбоксильными группами полiamидокислот. Из-за низкой молекулярной мас-

сы также полимиды характеризуются недостаточным уровнем прочности и термических свойств.

Целью данного изобретения является увеличение молекулярной массы полимидов и регулирование микроструктуры конечного продукта.

Это достигается тем, что в реакции поликонденсации диангидрида тетракарбоновой кислоты используется силицированный алифатический диамин при эквивалентном соотношении исходных веществ.

В качестве силицированных алифатических диаминов применяют  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-гексаметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-октаметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-декаметилендиамин,  $N^1N^1$ -бис(триметилсилил)-DS-лизина,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)- $\alpha$ -лизин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)- $\alpha$ -цистин и др.

Гомо- и смешанные алкиларomaticеские полимиды получают в две стадии путем прибавления при температуре 0–25° С диангидрида тетракарбоновой кислоты к раствору силицированного диамина в другого диамина в диметилформамиде, диметилацетамиде,  $N$ -метилпирролидоне, гексаметилфосфортриамида и других растворителях с циклизацией образовавшейся полимидокислоты, без ее предварительного выделения, при температуре 20–100° С в растворе под действием смеси ангидридов или хлорангидридов карбоновых кислот и оснований, например, третичных аминов, формиатов или ацетатов щелочных металлов, в также силицианов; смесей триалкилгалоидосилианов; третичных аминов.

Пример 1. К раствору 1,59 г (0,005 моля) этилового эфира  $N^{\alpha}, N^{\epsilon}$ -бис(триметилсилил)-DS-лизина в гексаметилфосфортриамиде при постоянном перемешивании добавляют 1,09 г (0,005 моля) пиromеллитового диангидрида в твердом виде. Перемешивание продолжают в течение 6 ч. К образовавшемуся густому раствору добавляют 1,58 г (0,05 моля) пиридина и 2,04 г (0,02 моля) уксусного ангидрида и нагревают при 150° С в течение 1 ч. Реакционный раствор охлаждают до комнатной температуры и выливают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход 94%.  $\eta_{\text{пр}} = 0,67$  дL/g (в ГМФА, с = 0,5 г/dL, t = 25° C).

Пример 2. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приве-

денной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира  $N^{\alpha}, N^{\epsilon}$ -бис(триметилсилил)-DS-лизина используют этиловый эфир  $N^{\alpha}, N^{\epsilon}$ -бис(триметилсилил)- $\alpha$ -лизина. Выход 95%.  $\eta_{\text{пр}} = 0,72$  дL/g в ГМФА, с = 0,5 г/dL, t = 25° C.

Пример 3. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира  $N^{\alpha}, N^{\epsilon}$ -бис(триметилсилил)-DS-лизина используют диэтиловый эфир  $N, N'$ -бис(триметилсилил)- $\alpha$ -цистина. Выход полимера 95%,  $\eta_{\text{пр}} = 0,68$  дL/g в ГМФА, с = 0,5 г/dL, t = 25° C.

Пример 4. При постоянном перемешивании в 10,2 г  $N$ -метилпирролидона растворяют 0,87 г (0,0025 моля) 9,9бис-(4-аминофенил)-флуорена и 0,65 г (0,0025 моля)  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-гексаметилендиамина. В полученный раствор при t = +5° C вводят 1,55 г (0,005 моля) диангидрида 3,3' 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты.

При этой температуре перемешивают реакционную смесь до полного растворения диангидрида. Перемешивание продолжают 5 ч при комнатной температуре. К образовавшемуся густому раствору добавляют 2,04 г уксусного ангидрида и 1,36 г пиридина. Реакционный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч и осаждают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход полимера количественный.  $\eta_{\text{лог.}} = 0,62$  дL/g в тетрахлорэтане, с = 0,5 г/dL, t = 25° C. По данным ЯМР С<sup>13</sup> – спектроскопии, полученный сополимер имеет блочное строение.

Полученное изобретение позволяет путем использования силицированного алифатического диамина исключить побочную реакцию солеобразования, регулировать микроструктуру смешанных полимидов, т. е. дает возможность получать блок-ополимиды и соответствующие статистические сополимиды, что позволяет целенаправленно регулировать их тепло- и термостойкость, а также растворимость полимеров и обеспечивает получение высокомолекулярных полимидов –  $\eta_{\text{лог.}} = 0,6$ –1,0 дL/g (при t = 25° C и с = 0,5 г/dL), в то время как для полимеров, синтезированных с использованием несилицированных диаминов  $\eta_{\text{лог.}}$  не превышает 0,2–0,3 дL/g.

## Ф о р м у л а в з о б р е т е н и я

Способ получения алкилароматических полиимидов поликонденсацией диангидрида тетракарбоновой кислоты и алфатического 5-диамина, отличающегося тем, что, с целью увеличения молекулярной массы и регулирования микроструктуры конечного продукта, в качестве алфати-

ческого диамина используют силанированный алфатический диамин.

## Источники информации,

- принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР № 565045, кл. C 08 G 73/10, 1977.
  2. Английский патент № 898651, кл C 3 R, опублк. 1962 (прототип).

Составитель Л. Платонова

Редактор Е. Зубнетова Техред Т. Маточки Корректор У. Пономаренко

Заказ 10778/7

Тираж 492

Подписано

ВНИИПТИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ЛПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**